

1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072834

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl. C08L 63/00  
 C08G 59/62  
 C08K 3/36  
 C08L 63/04  
 C08L 81/06  
 H05K 3/46

(21)Application number : 11-286818

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1999

(72)Inventor : HAYASHI TOSHIKI  
 NAKAJIMA NOBUYUKI  
 SAITO NORIAKI

## (30)Priority

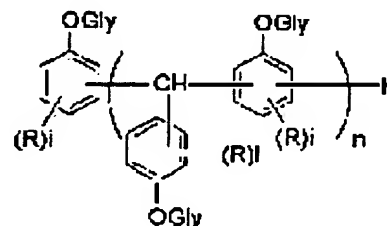
Priority number : 10284865	Priority date : 07.10.1998	Priority country : JP
11188977	02.07.1999	
11188979	02.07.1999	JP
11188980	02.07.1999	JP
		JP

## (54) RESIN COMPOSITION FOR BUILD-UP PROCESS, INSULATING MATERIAL FOR BUILD-UP PROCESS AND BUILD-UP PRINTED CIRCUIT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition of which cured material is excellent in a specific low water-absorption property, toughness or a low heat expansion property, and useful for an insulating material and a build-up printed circuit board by incorporating a specific epoxy resin, epoxy resin curing agent and a polyether sulfon.

SOLUTION: This resin composition contains (A) preferably an epoxy resin of the formula [Gly is glycidyl; R is a 1-10C alkyl or the like; (i) is 0-4; (n) is 1-10] and having  $\geq 2$  glycidyl groups, (B) a polyhydric phenol-based epoxy resin curing agent (e.g.; a phenol novolak) and (C) preferably a polyether sulfon having a phenolic hydroxyl group at the terminal of its molecule. It is preferable that the using amount of the component A is 1-80 wt.% and that of the component C is 10-70 wt.%. The ratio of the epoxy equivalent of the component A to the hydroxyl group equivalent of the component B is preferably (1:0.8)-(1:1.2). In this composition, further 10-80 wt.% inorganic filler (e.g.; a silica) is preferably incorporated.



BEST AVAILABLE COPY

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72834

(P2001-72834A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	5 E 3 4 6
C 0 8 L 63/04		C 0 8 L 63/04	
81/06		81/06	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-286818	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年10月7日 (1999.10.7)	(72) 発明者	林 利明 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-284865	(72) 発明者	中島 伸幸 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平成10年10月7日 (1998.10.7)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-188977		
(32) 優先日	平成11年7月2日 (1999.7.2)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-188979		
(32) 優先日	平成11年7月2日 (1999.7.2)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビルドアップ工法用の樹脂組成物、ビルドアップ工法用の絶縁材料、およびビルドアッププリント配線板

(57) 【要約】

【課題】その硬化物が低吸水性、強靱性または低熱膨張性に優れた、ビルドアップ工法用の樹脂組成物、およびそれを用いてなるビルドアップ工法用の絶縁材料、ビルドアッププリント配線板を提供すること。

【解決手段】2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、多価フェノール系のエポキシ樹脂硬化剤、末端にフェノール性水酸基を有するポリエーテルスルホン、または無機充填材を含有するビルドアップ工法用の樹脂組成物、およびそれを用いてなるビルドアップ工法用の絶縁材料、ビルドアッププリント配線板。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、多価フェノール系のエポキシ樹脂硬化剤およびポリエーテルスルホンを含むことを特徴とするビルドアップ工法用の樹脂組成物。

【請求項 2】 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤および末端にフェノール性水酸基を有するポリエーテルスルホンを含むことを特徴とするビルドアップ工法用の樹脂組成物。

【請求項 3】 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、ポリエーテルスルホンおよび無機充填材を含むことを特徴とするビルドアップ工法用の樹脂組成物。

【請求項 4】 エポキシ樹脂硬化剤が多価フェノール系のエポキシ樹脂硬化剤である請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 さらに無機充填材を含む請求項 1、2 または 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 無機充填材がシリカである請求項 3 または 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 無機充填材の含有割合が、樹脂組成物全体に対して 10～80 重量%である請求項 3、5 または 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 さらに硬化触媒を含む請求項 1～7 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするビルドアップ工法用の絶縁材料。

【請求項 10】 請求項 9 記載のビルドアップ工法用の絶縁材料を用いてなることを特徴とするビルドアッププリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ビルドアップ工法用の樹脂組成物に関する。詳しくは、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、およびポリエーテルスルホンを含む樹脂組成物に関する。また、該樹脂組成物を用いてなるビルドアップ工法用の絶縁材料、およびビルドアッププリント配線板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロニクス機器の小型化、薄型化、軽量化が進展するにつれて高密度実装が要求されている。このため、プリント配線板においては、回路パターンのファイン化だけでなく、スルーホールやバイアホールの径の縮小、ブラインドバイアホールの採用が必要となっている。そして、これらを満足するものとしてビルドアップ工法によって得られるビルドアッププリント配線板が着目されている。ビルドアッププリント配線板用の絶縁材料には、多数のバイアホールを露光・現像工程により一度に形成できるメリットを持つ感光性樹脂タイプのものと、レーザープロセスを用いることによ

2

り、より微細なバイアホール形成が可能となる熱硬化性樹脂タイプのものが使用されている。一般的に、感光性樹脂タイプの絶縁材料は、用いる樹脂組成物に感光性を付与しなければならず樹脂選択に制約があることや、露光・現像工程に非常に多くのノウハウが含まれることから、現在では熱硬化性樹脂タイプの絶縁材料により多くの注目が集まっている。

【0003】 熱硬化性樹脂タイプの絶縁材料に用いる樹脂組成物については、樹脂成分として、エポキシ樹脂やフェノキシ樹脂等の熱硬化性樹脂のみを含むものの他に、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を含むものも提案されている。例えば、エポキシ樹脂とポリエーテルスルホンを含む樹脂組成物が、特開平7-33991号公報や特開平7-34048号公報に記載されている。しかしながら、従来の樹脂組成物を用いた場合、低吸水性、強靱性または低熱膨張性の点で満足できるビルドアップ工法用の絶縁材料を得ることは困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、その硬化物が低吸水性、強靱性または低熱膨張性に優れた、ビルドアップ工法用の樹脂組成物を提供すること、該樹脂組成物を用いてなるビルドアップ工法用の絶縁材料を提供すること、および、該絶縁材料を用いてなるビルドアッププリント配線板を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究を続けた結果、2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、特定のエポキシ樹脂硬化剤、特定のポリエーテルスルホンまたは無機充填材を含む樹脂組成物が、上記目的に適うことを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、(I)、2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、多価フェノール系のエポキシ樹脂硬化剤およびポリエーテルスルホンを含むビルドアップ工法用の樹脂組成物に係るものである。また、本発明は、(II)、2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤および末端にフェノール性水酸基を有するポリエーテルスルホンを含むビルドアップ工法用の樹脂組成物に係るものである。また、本発明は、(III)、2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、ポリエーテルスルホンおよび無機充填材を含むビルドアップ工法用の樹脂組成物に係るものである。さらに、本発明は、(IV)、上記(I)～(III)のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなるビルドアップ工法用の絶縁材料に係るものである。さらに、本発明は、(V)、上記(IV)に記載の絶縁材料を用いてなるビルドアッププリント配線板に係るものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

(3)

3

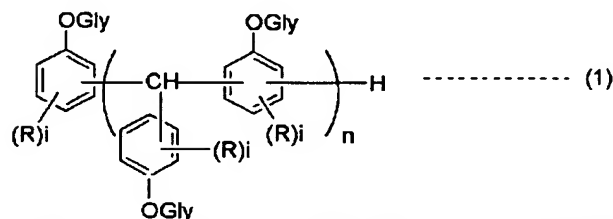
本発明の樹脂組成物は、ビルドアップ工法用の樹脂組成物であって、2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、ポリエーテルスルホン、および必要に応じて無機充填材を含有する。

【0008】本発明において、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂としては、公知のものをを用いることができ、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールA、ビスフェノールS、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシスチルベン、アルキル置換ヒドロキノン、等の二価フェノール類から誘導される二官能エポキシ樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ナフトールノボラック、ビスフェノールAノボラック、等のノボラック類から誘導されるノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、等のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、アルキル置換テレフタルアルデヒド、等のアルデヒド類との重縮合物から誘導される多官能エポキシ樹脂；フェノール類とシクロペンタジエンとの重付加物から誘導されるエポキシ樹脂；等が挙げられ、必要に応じてその2種以上を用いることもできる。

【0009】エポキシ樹脂の種類は、目的に応じて適宜選択されるが、反応性やポリエーテルスルホンとの相溶性の観点からは、ビスフェノールAから誘導されるエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されるエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されるエポキシ樹脂、クレゾールノボラックから誘導されるエポキシ樹脂が好ましく、クレゾールノボラックから誘導されるエポキシ樹脂がさらに好ましい。

【0010】一方、反応性、硬化物の低吸水性、耐熱性、等のバランスの観点から、フェノールノボラックから誘導されるエポキシ樹脂、クレゾールノボラックから誘導されるエポキシ樹脂、下記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂が好ましく、特に下記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂が好ましい。

【化1】



(式中、Glyはグリシジル基を表し、Rはそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、または炭素数5～7のシクロアルキル基を含む炭素数6～20の炭化水素基を表し、iはそれぞれ独立に0～4の数であり、iが2以上の場合、Rはそれぞれ同一であっても異なってもよく、nは1～10の繰り返し数である。)

4

【0011】上記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂においては、硬化性の観点から、式中、好ましくは、Rはメチル基、エチル基、プロピル基(異性体を含む)、ブチル基(異性体を含む)、ヘキシル基(異性体を含む)、シクロペンチル基、またはシクロヘキシル基であり、iは0～3の数であり、nは1～5の繰り返し数である。より好ましくは、Rはメチル基、エチル基、またはt-ブチル基であり、iは0～2の数であり、nは1～3の繰り返し数である。

【0012】エポキシ樹脂の使用量は、他の成分との関係に応じて適宜選択することができ、通常、本発明の樹脂組成物全量に対して1重量%以上、好ましくは、1～80重量%である。

【0013】エポキシ樹脂の製造方法としては、公知の方法を採用することができ、例えば、フェノール類またはその誘導体とエピハロヒドリンとを、苛性ソーダ等のアルカリの存在下で反応させる方法等が挙げられる。

【0014】本発明において、エポキシ樹脂硬化剤としては、公知のものを採用することができ、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、トリス(ヒドロキシフェニル)アルカン類、フェノール類変性ポリブタジエン、フェノール類アラルキル樹脂、フェノール類とシクロペンタジエンの重付加物、等の多価フェノール系のエポキシ樹脂硬化剤；ジアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォ、等のアミン系のエポキシ樹脂硬化剤；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、等の酸無水物系のエポキシ樹脂硬化剤；が挙げられ、必要に応じてその2種以上を用いることもできる。中でも、硬化物の低吸水性の観点から、多価フェノール系のエポキシ樹脂硬化剤が好ましく、フェノールノボラックが特に好ましい。

【0015】エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、通常、本発明の樹脂組成物から得られる硬化物のガラス転移温度が高くなるように設定することができる。例えば、エポキシ樹脂硬化剤としてフェノールノボラックを用いる場合、エポキシ樹脂のエポキシ当量とエポキシ樹脂硬化剤の水酸基当量が、通常1:0.8～1:1.2、好ましくは、1:1である。

【0016】本発明において、ポリエーテルスルホンとしては、公知のものを採用することができる。ポリエーテルスルホン分子の末端の基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノール性水酸基、等が挙げられるが、硬化物の耐溶剤性、靱性の観点から、フェノール性水酸基が好ましく、その場合、両末端の両方がフェノール性水酸基であるのが好ましい。また、ポリエーテルスルホン分子において、両末端以外の構造単位については、特に限定されない。

【0017】ポリエーテルスルホンの使用量は、通常、本発明の樹脂組成物全体に対して、10～70重量%で

(4)

5

ある。10重量%未満であると、硬化物の靱性が低下する恐れがあり、70重量%を越えると、組成物の加工性が低下したり、硬化物の吸水率が上昇する恐れがある。

【0018】ポリエーテルスルホンの製造方法としては、公知の方法を採用することができ、また、市販品の例としては、住友化学工業（株）製、商品名：スミカエクスル、アモコ社製、商品名：REDEL、等が挙げられる。

【0019】本発明において、無機充填材としては、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミナ、等が挙げられ、必要に応じてその2種以上を用いることもできる。無機充填材の種類は、その含有させる目的に応じて適宜選択することができ、例えば、本発明の樹脂組成物を硬化させてなる樹脂含有層に、低誘電性を付与することに重点を置く場合はシリカが好ましく、熱放散性を付与することに重点を置く場合はアルミナが好ましい。通常、前者の観点からシリカが好適に用いられる。

【0020】無機充填材の粒度については、絶縁材料における樹脂含有層の厚さ（通常、一層あたり10～300 $\mu$ m程度）やパイア径（通常、30～150 $\mu$ m程度）に応じて、無機充填材の配合前の最大粒径を適宜選択することができる。例えば、所望の絶縁材料における樹脂含有層の厚さが一層あたり50 $\mu$ mの場合、絶縁材料の強度や平滑性の観点から、無機充填材の配合前の最大粒径は、30 $\mu$ m以下であることが好ましく、10 $\mu$ m以下であることがより好ましい。

【0021】無機充填材の含有割合は、通常、樹脂組成物全体に対して10～80重量%である。10重量%未満の場合、硬化物の低吸水性や低熱膨張率の効果が小さくなることもあり、一方、80重量%を越えると、レーザー加工性が低下することがある。また、一般的なガラスクロス基材積層板と同等の低熱膨張率を達成するためには、シリカの場合、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。

【0022】本発明の樹脂組成物には、硬化反応促進の目的で、硬化触媒を含有させてもよい。硬化触媒としては、公知のものを用いることができ、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-4-メチルフェニルホスフィン、トリ-4-メトキシフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリ-2-シアノエチルホスフィン、等の有機ホスフィン化合物およびそのトリフェニルボラン錯体；テトラフェニルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、等の四級ホスホニウム塩；トリブチルアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリアミルアミン、等の三級アミン；塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、等の四級アンモニウム塩；2-エチルイミダゾール、2-エチル-4

6

ーメチルイミダゾール、等のイミダゾール類；等が挙げられ、必要に応じてその2種以上を用いることもできる。中でも、有機ホスフィン化合物やイミダゾール類が好ましい。

【0023】硬化触媒の使用量は、本発明の樹脂組成物のゲルタイムが所望の値となるように適宜選択することができる。通常、樹脂組成物のゲルタイムが80℃～250℃の範囲で1分～15分となるのが好ましい。

【0024】また、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂を含有させてもよい。例えば、シアネート樹脂類、ビスマレイミド類、ビスマレイミド類とジアミンとの付加重合物、ビスフェノールAのビスビニルベンジルエーテル化物などのアルケニルアリールエーテル、ジアミノジフェニルメタンのビニルベンジル化物などのアルケニルアミン樹脂、ビスフェノールAのジプロパギルエーテルなどのアルキニルエーテル、ジアミノジフェニルメタンのプロパギル化物などのアルキニルアミン樹脂、フェノール樹脂、レゾール樹脂、アリルエーテル系化合物、アリルアミン系化合物、イソシアネート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ビニル基含有ポリオレフィン化合物、等が挙げられる。

【0025】また、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、ポリエーテルスルホン以外の熱可塑性樹脂を含有させてもよい。例えば、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、末端アミンおよび末端カルボキシル基変性ポリブタジエン-アクリロニトリルゴム、およびそれらの変性物、等が挙げられる。

【0026】さらに、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて光硬化性を付与してもよく、例えば、アクリレート類、メタクリレート類、スチレン類、等を含有させてもよい。

【0027】さらに、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、プロモ含有ポリカーボネート、プロモ含有ポリフェニレンオキサイド、プロモ含有ポリアクリレート、プロモ含有ポリスチレン、等の有機系難燃剤；三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、赤リン、等の、無機系難燃剤；ワックス類、ステアリン酸亜鉛、等の離型剤；シランカップリング剤等の表面処理剤；エポキシ樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、尿素樹脂粉末、グアナミン樹脂粉末、ポリエステル樹脂粉末、等の有機系充填剤；等、公知の添加剤を含有させてもよい。

【0028】本発明の樹脂組成物は、その硬化物が低吸水性、強靱性または低熱膨張性に優れ、ビルドアップ工法用の樹脂組成物として好適に用いられる。具体的には、主にビルドアップ工法用の絶縁材料として、インク状材料、樹脂付き銅箔、等の樹脂成分、樹脂層、等に用

(5)

7

いられる。ここで、インク状材料とは、本発明の樹脂組成物を溶媒と混合してインク状にしたものを意味し、樹脂付き銅箔とは、本発明の樹脂組成物を溶媒と混合し、銅箔上に塗布した後、溶媒留去、半硬化させたものを意味する。通常、インク状材料は、下記 (i) の方法で調製、使用され、樹脂付き銅箔は、下記 (i i) の方法で、調製、使用される。

【0029】 (i) 本発明の樹脂組成物の各成分を、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルピロリドン (NMP)、等の溶媒と混合し、インク状材料にする。このインク状材料をロールコーターやテーブルコーター等を使用して直接コア基板上に塗布し、溶媒を留去した後、加熱硬化させ絶縁層を形成させる。この後、レーザー加工、メッキプロセスを経てバイア形成、配線層形成を行い、これを繰り返すことにより、ビルドアッププリント配線板を作製する。

【0030】 (i i) 本発明の樹脂組成物の各成分を、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルピロリドン (NMP)、等の溶媒と混合し、ワニスとした後、銅箔上にテーブルコーター等を利用し銅箔上に塗布、薄膜化させ、溶媒留去、半硬化させて樹脂付き銅箔とする。この樹脂付き銅箔をコア基板上に積層させプレス成形した後、銅箔をエッチングして回路形成を行う。これを繰り返すことにより、ビルドアッププリント配線板を作製する。

【0031】 上記 (i) の方法において、溶媒の留去の条件は、使用する樹脂組成物の各成分や溶媒の種類や使用量に応じて適宜選択されるが、通常、60℃～200℃、1分～30分の範囲である。また、加熱硬化の条件は、通常、熱風オープン中、60℃～200℃、30分～5時間の範囲である。

【0032】 一方、上記 (i i) の方法において、溶媒留去、半硬化の条件は、使用する樹脂組成物の各成分や溶媒の種類や使用量に応じて適宜選択されるが、通常、60℃～200℃、1分～30分の範囲である。また、樹脂付き銅箔をプレス成形する条件は、成形圧10Kg/cm<sup>2</sup>～100Kg/cm<sup>2</sup>、80℃～250℃、20分～300分の範囲である。

【0033】 ビルドアッププリント配線板の作製においては、上記 (i) の様なインク状材料を用いる方法が、厚み制御が容易であることや、配線層形成に無電解メッキプロセスを用いるためファインパターン形成が可能となることから、好ましい。一方、上記 (i i) の様な樹脂付き銅箔を用いる方法は、取り扱いが容易であるという利点がある。

【0034】 本発明の樹脂組成物は、その硬化物が低吸水性、強靱性または低熱膨張性に優れることから、該硬化物を絶縁層として有するビルドアッププリント配線板は有用である。該絶縁層1層の厚さは、通常、10～3

8

00  $\mu$ mの範囲である。なお、本発明の樹脂組成物の他の用途としては、ガラス基材プリント配線板等のビルドアッププリント配線板以外の絶縁材料、複合材料、接着剤材料、塗料材料、等を挙げることができる。

【0035】

【実施例】 以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1、比較例1、2

表1に記載の各成分および溶媒を表1に記載の組成(重量部)で混合し、得られた混合物をテフロンシート上に厚さが200ミクロン程度となるように敷き詰めた。これを100℃で10分間真空乾燥させ、半硬化状態とした。この半硬化物を50kg/cm<sup>2</sup>にて表1に記載の硬化条件で熱プレスし、硬化物を得た。選られた硬化物を、85℃/85%の条件で吸水させ、24時間後の重量変化から吸水率を求めた。結果を表1に示す。

【0036】 実施例2～5

表2に記載の各成分および溶媒を表2に記載の組成(重量部)で混合し、得られた混合物をガラス基板上に厚さが150ミクロン程度となるように塗布した。このガラス基板を160℃の真空オープン中で15分間硬化および真空乾燥させ、半硬化物を作製した。得られた半硬化物をさらに熱風オープン中で180℃×2hの条件で加熱硬化させ、ガラス基板上に100ミクロン程度の硬化フィルムを作製した。得られた硬化フィルム使用し、ASTM D-638に準拠して硬化フィルムの引張試験を行った。引張試験の結果より求めた破断伸度を表2に示す。

【0037】 実施例6～9、比較例3

表3に記載の各成分および溶媒を表3に記載の組成(重量部)で混合し、ロール混練を行った。得られたロール混練物をテフロンシート上に厚さが200  $\mu$ m程度となるように敷き詰めた。これを100℃で5分間真空乾燥させ、半硬化状態とした。この半硬化物を50kg/cm<sup>2</sup>にて175℃で2時間熱プレスし、硬化物を得た。得られた硬化物について、以下の方法で熱膨張率および吸水率を測定した。結果を表3に示す。・熱膨張率：セイコー電子工業(株)製、熱分析装置TMA120を用いて50～100℃の範囲で測定した。・吸水率：85℃/85%の条件で吸水させ、24時間後の重量変化から求めた。また、加工性の評価として、上記で得られたロール混練物をドクターブレードを使用し18  $\mu$ mの銅箔上に厚さ約100  $\mu$ mのシートを形成させ、100℃で5分間真空乾燥させ半硬化状態とした後、得られた樹脂付き銅箔を絶縁層を下にして直径8cmの円筒に巻き付け、樹脂層にクラックの発生の有無を調べた。クラックが発生しなかったものを○、発生したものを×とし、表3に示す。

【0038】

【表1】

(6)

9

10

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
エポキシ樹脂-1	45.5	70	63.2
フェノールノボラック	24.5	—	—
ジシアノベンズ	—	—	6.8
PES4800P	30	30	30
2E4MZ	0.1	5	0.1
DMF	100	100	70
吸水率 (%)	0.71	0.85	1.41
硬化条件	175℃×2h	80℃×0.5h 120℃×2h 150℃×4h	175℃×2h

・エポキシ樹脂-1：クレゾールノボラックから誘導されるエポキシ樹脂（住友化学工業（株）製）  
 ・フェノールノボラック：荒川化学工業（株）製  
 ・PES4800P：ポリエーテルスルホン（住友化学工業（株）製、商品名：スミカエクセル4800P、末\*

\* 端 C1 タイプ)

・2E4MZ：2-エチル-4-メチルイミダゾール  
 【0039】  
 【表2】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
エポキシ樹脂-1	45.5	—	45.5	—
エポキシ樹脂-2	—	46.9	—	46.9
フェノールノボラック	24.5	23.1	24.5	23.1
PES5003P	30	30	—	—
PES4800P	—	—	30	30
2E4MZ	0.1	0.1	0.1	0.1
γ-ブチロラクトン	100	100	100	100
破断伸度(%)	3.7	4.8	2.2	3.2

・エポキシ樹脂-1：クレゾールノボラックから誘導されるエポキシ樹脂（住友化学工業（株）製）  
 ・エポキシ樹脂-2：2-tert-ブチル-5-メチルフェノールと4-ヒドロキシベンズアルデヒドとの重縮合物から誘導されるエポキシ樹脂（特公平7-121979号公報、参考例1に準じて合成）  
 ・フェノールノボラック：荒川化学工業（株）製  
 ・PES5003P：末端フェノール性水酸基タイプの※

※ポリエーテルスルホン（住友化学工業（株）製、商品名：スミカエクセル5003P）

・PES4800P：末端C1タイプのポリエーテルスルホン（住友化学工業（株）製、商品名：スミカエクセル4800P）  
 ・2E4MZ：2-エチル-4-メチルイミダゾール  
 【0040】  
 【表3】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 3
エポキシ樹脂-1	45.5	45.5	45.5	45.5	65
フェノールノボラック	24.5	24.5	24.5	24.5	35
PES5003P	30	30	30	30	—
TSS-4	300	25	—	—	300
ベンゾグアナミン	—	—	25	—	—
2E4MZ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
DMF	100	100	100	100	70
フィラー量 (%)	75	20	20	0	75
熱膨張率(ppm/℃)	16	39	49	53	17
吸水率(%)	0.38	0.56	0.83	0.77	0.39
加工性	○	○	○	○	×

・エポキシ樹脂-1：クレゾールノボラックから誘導されるエポキシ樹脂（住友化学工業（株）製）  
 ・フェノールノボラック：荒川化学工業（株）製  
 ・PES5003P：ポリエーテルスルホン（住友化学工業（株）製、商品名：スミカエクセル5003P、末

端フェノール性水酸基タイプ)

・TSS-4：シリカ（龍森（株）製、最大粒径20μm以下）  
 ・ベンゾグアナミン：耐熱性樹脂粉末（日本触媒（株）製、商品名：エポスターM-30）



(7)

11

・ 2 E 4 M Z : 2-エチル-4-メチルイミダゾール  
【0041】

【発明の効果】本発明のビルドアップ工法用の樹脂組成物は、得られる硬化物が低吸水性、強靱性または低熱膨

12

張性に優れ、該組成物を用いることにより、有用なビルドアップ工法用の絶縁材料、さらにはビルドアッププリント配線板が提供される。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

H 0 5 K 3/46

F I

H 0 5 K 3/46

テ-マコ-ド (参考)

T

(31) 優先権主張番号 特願平11-188980

Fターム(参考) 4J002 CC03X CD04W CD05W CD061

(32) 優先日 平成11年7月2日(1999. 7. 2)

CD181 CE00X CN03Y DE137

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

DE147 DJ017 EF126 EJ046

(72) 発明者 斉藤 憲明

EN076 ER026 EV216 FD010

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

FD017 FD130 FD146

4J036 AD08 AD09 AD14 AD21 AE02

AE07 AF01 AF05 AF06 AF07

AF15 AF19 DA01 DB06 FA01

FA05 FB07 FB15 GA02 GA04

GA29 JA08

5E346 AA12 BB01 CC08 CC09 CC16

DD01 EE31